

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01275687 A**

(43) Date of publication of application: **06.11.89**

(51) Int. Cl. **C09J 7/02**
C09D 3/72

(21) Application number: **63104896**

(71) Applicant: **TOYODA GOSEI CO LTD**

(22) Date of filing: **27.04.88**

(72) Inventor: **MURACHI TATSUYA**

(54) **SELF-ADHESIVE TAPE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a self-adhesive tape which can maintain the adhesive strength when applied to a protective side molding of an automobile, by using a composition consisting of a polyurethane containing isocyanate groups and a polyol on both sides of a double-side self-adhesive tape.

CONSTITUTION: A chain extender comprising, e.g., ethylene glycol is incorporated into a polyurethane containing NCO groups, prepared by reacting a polyol,

such as polyoxypropylene glycol, with a polyisocyanate, such as 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, to give a composition, which is applied to the side of a tape, thus giving a self-adhesive tape. A polyurethane obtained by mixing a polyol and triethanolamine in a molar ratio of 1:0.05W2 and reacting this mixture with a polyisocyanate at a molar ratio of OH to NCO of 1:1.5W7 may be used for this self-adhesive composition. This self-adhesive tape is free from a reduction in adhesive strength due to a wax remover used for car washing and a fuel such as gasoline.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平1-275687

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)11月6日

C 09 J 7/02
C 09 D 3/72J J Z
P H T6944-4 J
7038-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 粘接着テープ

⑰ 特 願 昭63-104896

⑱ 出 願 昭63(1988)4月27日

⑲ 発 明 者 村 知 達 也 愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

⑳ 出 願 人 豊田合成株式会社 愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地

㉑ 代 理 人 弁理士 恩田 博宣

明 細 書

1. 発明の名称

粘接着テープ

2. 特許請求の範囲

1. ポリオールとポリイソシアネートを反応させてなるイソシアネート基を有するポリウレタンにポリオールを配合した組成物を側面に塗布してなる粘接着テープ。

2. ポリオールとトリエタノールアミンのモル比が1:0.05~2である組成物とポリイソシアネートとを、ヒドロキシル基(-OH)とイソシアネート基(-NCO)のモル比が1:1.5~7の割合で反応させてなるポリウレタンを主体とする組成物を側面に塗布してなる粘接着テープ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は粘接着テープ例えば自動車のモールをボディに取付けるための粘接着テープに関するものである。

(従来の技術)

従来、自動車のボディ側面に装着されているサイドプロテクションモールは、両面粘接着テープによって固着されている。

一方、自動車ボディには、塗料を保護するためワックスが塗布されている。そして、このワックスを落とすため、ワックスリムーバーを使用した洗車が行われている。

また、ガソリン等の燃料を自動車の燃料タンクに給油する場合、燃料がこぼれることがある。

(発明が解決しようとする課題)

上記のように、ワックスリムーバーで洗車した場合や燃料がこぼれた場合、ワックスリムーバーや燃料が両面粘接着テープの側面にかかり、ゴム、樹脂の基材に付着して基材を膨潤させたり、ワックスリムーバーや燃料が両面粘接着テープとボディとの間や両面粘接着テープとモールとの間に浸透して接着面積が小さくなるため、引張切断強度や剥離強度が低下するという問題点があった。

例えば、ガソリンやワックスリムーバーに室温(23℃)で1時間放置した場合、接着面積が1

0.0%から25%まで低下し、引張剪断強度は8.8 kg/cmから1.5 kg/cmまで低下する。

本発明の目的は上記問題点を解消し、ワックスリムーバーや燃料等の溶剤が粘接着テープとボディとの間や粘接着テープとモールとの間に浸透せず、粘接着テープの引張剪断強度や剝離強度等の接着強度が十分に保持される粘接着テープを提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明は上記目的を達成するために、請求項1の粘接着テープにおいては、ポリオールとポリイソシアネートを反応させてなるイソシアネート基を有するポリウレタンにポリオールを配合した組成物を側面に塗布した。

また、請求項2の粘接着テープにおいては、ポリオールとトリエタノールアミンのモル比が1:0.05~2である組成物とポリイソシアネートとを、ヒドロキシル基(-OH)とイソシアネート基(-NCO)のモル比が1:1.5~7の割合で反応させてなるポリウレタンを主体とする組

成物を側面に塗布した。

また、請求項1において、ポリウレタンを合成するポリオールとしては、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリテトラメチレンオキシドグリコール、グリセリンのプロピレンオキサイド付加体、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加体、ペンタエリストールのプロピレンオキサイド付加体、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンブチレンアジペート、ポリジエチレンアジペート、ポリエチレンアゼレート、及び1,6-ヘキサジオール又はジエチレングリコールのアジピン酸エステル等を例示できる。

同じくポリウレタンを合成するポリイソシアネートとしては、2,4-トリレンジイソシアネート、65/35(2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートとの割合、以下同様である)トリレンジイソシアネート、80/20トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジアニシ

ンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メタキシレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、水添4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、水添2,4-トリレンジイソシアネート、水添65/35トリレンジイソシアネート、水添80/20トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4',4"-トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(P-イソシアネートフェニル)チオフォスフェイト等が例示できる。

また、配合するポリオールとしては、上述したポリオールに加え、低分子ポリオールとして、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジチオグリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、2

-エチル-2-n-ブチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、トリエタノールアミン、グリセリン、トリメチロールプロパン等が例示できる。

また、請求項2において、ポリウレタンを合成するポリオールとしては、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリテトラメチレンオキシドグリコール、グリセリンのプロピレンオキサイド付加体、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加体、ペンタエリストールのプロピレンオキサイド付加体、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンブチレンアジペート、ポリジエチレンアジペート、ポリエチレンアゼレート、及び1,6-ヘキサジオール又はジエチレングリコールのアジピン酸エステル等を例示できる。

同じく、ポリウレタンを合成するポリイソシアネートとしては、前述した請求項1のポリイソシアネートが例示できる。

また、ポリオールとトリエタノールアミンのモ

ル比は1:0.05~2.0である。これは、この割合が0.05未満又は2.0を越えると接着強度が大きく低下するからである。

ヒドロキシ基(-OH)とポリイソシアネート基(-NCO)のモル比は1:1.5~7である。これは、この割合が1.5未満又は7を越えると接着強度が低下し、接着しない場合があるからである。

なお、請求項1及び請求項2において、所望により溶剤を用いてもよく、この溶剤としては、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘチルベンゼン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、メチレンクロライド、1,1,1-トリクロルエタン、ジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド等が例示できる。

(作用)

上記手段を採用した粘接着テープは、例えばワ

ックスリムーバーや燃料等の溶剤が自動車のボディと粘接着テープとの間や、モールと粘接着テープとの間に浸透しないため、粘接着テープの接着面積が十分に保持されるとともに、粘接着テープの基材が膨潤することもない。

(実施例)

次に、本発明を具体化した実施例を比較例と対比して説明する。

先ず、本発明の請求項1における実施例について説明する。

実施例1

ポリオキシプロピレングリコール(数平均分子量約2000)200重量部に対して4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート50重量部をトリクロルエチレン50重量中で混合し、乾燥窒素ガス雰囲気中において80℃で3時間反応させてウレタンプレポリマーを合成した。その後、このウレタンプレポリマーに対してエチレングリコール6.2重量部を加えて組成物を合成した。

実施例2

量約1000)100重量部に対して4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート100重量部をジメチルフォルムアミド100重量中で混合し、乾燥窒素ガス雰囲気中において80℃で3時間反応させてウレタンプレポリマーを合成した。その後、このウレタンプレポリマーに対して1,6-ヘキサジオール35.5重量部を加えて組成物を合成した。

実施例5

ポリプロピレングリコール(数平均分子量約2000)200重量部に対してペンタエリストールのプロピレングリコール付加体(数平均分子量約400)4重量部と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート150重量部とをトリクロルエチレン70重量部中で混合し、乾燥窒素ガス雰囲気中において80℃で3時間反応させてウレタンプレポリマーを合成した。その後、このウレタンプレポリマーに対してプロピレングリコール(数平均分子量約1000)499重量部を加えて組成物を合成した。

ポリオキシプロピレングリコール(数平均分子量約1000)100重量部に対して4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート50重量部をトリクロルエチレン70重量中で混合し、乾燥窒素ガス雰囲気中において80℃で3時間反応させてウレタンプレポリマーを合成した。その後、このウレタンプレポリマーに対して1,3-プロピレングリコール7.6重量部を加えて組成物を合成した。

実施例3

ポリエチレンアジベート(数平均分子量約2000)200重量部に対して4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート50重量部をジメチルフォルムアミド50重量中で混合し、乾燥窒素ガス雰囲気中において80℃で3時間反応させてウレタンプレポリマーを合成した。その後、このウレタンプレポリマーに対して1,4-ブタジオール9.0重量部を加えて組成物を合成した。

実施例4

ポリエチレンブチレンアジベート(数平均分子

実施例 6

ポリオキシプロピレングリコール（数平均分子量約2000）200重量部に対して、4-ブタンジオール1.8重量部とトリレンジイソシアネート120重量部とをトリクロルエチレン50重量部中で混合し、乾燥窒素ガス雰囲気中において80℃で3時間反応させてウレタンプレポリマーを合成した。その後、このウレタンプレポリマーに対してプロピレングリコール（数平均分子量約800）456重量部を加えて組成物を合成した。

実施例 7

ポリエチレンアゼレート（数平均分子量約1000）100重量部に対して水添4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート78.7重量部とエチレングリコール2.9重量部とをトリクロルエチレン50重量部中で混合し、乾燥窒素ガス雰囲気中において80℃で3時間反応させてウレタンプレポリマーを合成した。その後、このウレタンプレポリマーに対してエチレングリコール9.5重量部を加えて組成物を合成した。

断強度を測定した。引張剪断強度は引張速度30mm/minの条件で行った。その結果を表-1及び表-2に示す。

表-1

組成物	溶剤	接着面積(%)	引張剪断強度(kg/cd)
実施例1	ガソリン	9.2	8.5
実施例2	ガソリン	9.2	8.5
実施例3	ガソリン	9.3	8.7
実施例4	ガソリン	9.4	8.7
実施例5	ガソリン	9.4	8.7
実施例6	ガソリン	9.5	8.7
実施例7	ガソリン	9.6	8.7
実施例8	ガソリン	9.8	8.8

実施例 8

ポリエチレンアゼレート（数平均分子量約1000）19.2重量部とキシレンジイソシアネート52.1重量部とを乾燥窒素ガス中で反応させ、その後、さらにエチレングリコール4.4重量部を加え乾燥窒素ガス中で80℃で30分反応させてウレタンプレポリマーを合成した。その後、このウレタンプレポリマーに1.4-ブタンジオール16.8重量部を加えて組成物を合成した。

次に、上記のようにして得られた組成物を両面粘接着テープの側面に塗布し、一週間室温に放置して試験に供した。

接着面積及び引張剪断強度の測定：

両面粘接着テープの基材として8倍発泡のポリエチレンを使用し、その一方の面に上記両面粘接着テープを貼り付けて塗装鋼板に接着し、他方の面に接着剤を塗布し塩化ビニル樹脂板に接着して試験片とした。同試験片を23℃の室温において、溶剤としてのガソリン又はワックスリムーバー中に1時間浸漬した。そして、接着面積及び引張剪

表-2

組成物	溶剤	接着面積(%)	引張剪断強度(kg/cd)
実施例1	ワックスリムーバー	9.3	8.6
実施例2	ワックスリムーバー	9.3	8.6
実施例3	ワックスリムーバー	9.4	8.7
実施例4	ワックスリムーバー	9.4	8.7
実施例5	ワックスリムーバー	9.4	8.7

なお、比較例1として側面に本願発明の組成物が塗布されていない両面粘接着テープを用いて上記試験を行った。その結果、溶剤としてガソリンとワックスリムーバーのどちらを用いた場合も、接着面積が2.5%で引張剪断強度が1.5kg/cdとなった。

上記表-1及び表-2からわかるように、比較例においては、接着面積が25%、引張剪断強度が1.5kg/cdと低いのに対し、本発明の実施例1~8では接着面積が92%以上、引張剪断強度が8.5kg/cd以上と高い。従って、本実施例の両面粘接着テープはガソリンやワックスリムーバー等の溶剤に対し、十分に大きな接着力が保持される。

これは、イソシアネート基を有するポリウレタンにポリオールを配合した組成物がポリオールによって二次元的及び三次元的に鎖延長され、分子量が大きくなって耐溶剤性が向上するとともに、過剰なイソシアネート基によってこの組成物の両面粘接着テープへの接着力が向上するためと考えられる。

それ故、ガソリンやワックスリムーバー等の溶剤がこぼれてモールドにかかっても、両面粘接着テープの側面に塗布された組成物の耐溶剤性の向上により、モールドを固着している両面粘接着テープの基材とモールドの間及び両面粘接着テープの基材とボディとの間に溶剤が浸透することがないの

で、モールドはボディから剥がれることがない。

次に、本発明の請求項2における実施例について説明する。

まず、下記表-3に示すポリオール(PO)、トリエタノールアミン(TEA)、ポリイソシアネート(PI)をトリクロロエチレン中で混合し、乾燥窒素ガス雰囲気中において80℃で3時間反応させてポリウレタンを合成した。得られたポリウレタンは固形分83%、トリクロロエチレン17%であった。

表-3

実施例	PO (モル)	TEA (モル)	PI (モル)	OH/NCO (モル比)
実施例9	PPG 3000 (1.0)	(0.7)	MDI	1/4
実施例10	TG 3000 (1.0)	(2.0)	NDI	1/4
実施例11	PPG 1000 (1.0)	(0.05)	XDI	1/4
実施例12	PPG 2000 (1.0)	(1.5)	IPDI	1/4
実施例13	TG 1000 (1.0)	(1.5)	MDI	1/3
実施例14	TG 2000 (1.0)	(1.5)	MDI	1/5

なお、表-3中の略号は次の意味を示す。

PPG 3000：数平均分子量3000のポリブチレングリコール

PPG 1000：数平均分子量1000のポリブチレングリコール

PPG 2000：数平均分子量2000のポリブチレングリコール

TG 3000：数平均分子量3000のトリエチレングリコール

TG 2000：数平均分子量2000のトリエチレングリコール

MDI：4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

NDI：1,5-ナフタレンジイソシアネート

XDI：キシレンジイソシアネート

IPDI：イソホロンジイソシアネート

次いで、前述した方法と同様の方法によって接着面積及び引張剪断強度の測定を行った。その結果を表-4及び表-5に示す。

表-4

組成物	溶剤	接着面積 (%)	引張剪断 強度 (kg/cd)
実施例9	ガソリン	85	6.9
実施例10	ガソリン	85	6.8
実施例11	ガソリン	86	7.0
実施例12	ガソリン	85	7.0
実施例13	ガソリン	87	7.1
実施例14	ガソリン	88	7.5

(以下余白)

表-5

組成物	溶剤	接着面積 (%)	引張剪断 強度 (kg/cd)
実施例 9	ワックスリム -バー		
実施例 10	ワックスリム -バー	86	6.8
実施例 11	ワックスリム -バー	85	6.9
実施例 12	ワックスリム -バー	85	7.1
実施例 13	ワックスリム -バー	86	7.1
実施例 14	ワックスリム -バー	87	7.6

接着面積が35%で引張剪断強度が2.4 kg/cd となった。

上記表-4及び表-5からわかるように、比較例においては、接着面積が25~35%、引張剪断強度が1.5~2.4 kg/cdと低いのに対し、本発明の実施例9~14では接着面積が85%以上、引張剪断強度が6.8 kg/cd以上と高い。従って、本実施例の両面粘接着テープはガソリンやワックスリム-バー等の溶剤に対し、十分に大きな接着力が保持される。

これは、前記組成物が三官能であるポリエタノールアミンによって三次元的な架橋をするため、分子量が大きくなって耐溶剤性が向上するとともに、過剰なイソシアネート基によって両面粘接着テープへの接着力が向上するためと考えられる。

それ故、ガソリンやワックスリム-バー等の溶剤がこぼれてモールにかかっても、両面粘接着テープの側面に塗布された組成物の耐溶剤性の向上により、モールを固着している両面粘接着テープの基材とモールとの間及び両面粘接着テープの基

なお、比較例3として側面に本願発明の組成物が塗布されていない両面粘接着テープを用いて上記試験を行った。その結果、溶剤としてガソリンとワックスリム-バーのどちらを用いた場合も、接着面積が25%で引張剪断強度が1.5 kg/cdとなった。

また、比較例4として、PPG3000の1モルとTEA2.5モルとを混合し、それらのヒドロキシル基と、トリレンジイソシアネートのイソシアネート基のモル比が1/4の割合となるように前記トリレンジイソシアネートを配合して反応させた組成物に対し上記試験を行った。その結果、溶剤としてガソリンを用いた場合、接着面積が30%で引張剪断強度が2.1 kg/cdとなった。

さらには、比較例5として、TG3000の1モルとTEA0.01モルとを混合し、それらのヒドロキシル基と、MDIのイソシアネート基のモル比が1/4の割合となるように前記MDIを配合して反応させた組成物に対し上記試験を行った。その結果、溶剤としてガソリンを用いた場合、

材とボディとの間に溶剤が浸透することがないので、モールはボディから剥がれることがない。

なお、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、次のように構成することもできる。

即ち、本発明の粘接着テープは、上記実施例における自動車のモールをボディに取付けるための粘接着テープ以外に、トルエン、キシレン等の溶剤が付着するおそれのある化学装置や灯油が付着するおそれのある部材等に使用する粘接着テープとしても利用される。

(発明の効果)

本発明の粘接着テープは、ワックスリム-バーや燃料等の溶剤が粘接着テープの接着面に浸透せず、引張剪断強度や剥離強度等の接着強度が十分に保持されるという優れた効果を奏する。

特許出願人 豊田合成株式会社

代理人 井理士 恩田 博宣

自 牙 色 手 術 粘 着 剤 補 正 提 出 書

昭和63年 6月 3日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許第104896号

2. 発明の名称

粘着テープ

3. 補正をする者

事件との関係: 特許出願人

住 所 愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地

氏 名 豊田合成 株式会社

(名 称) 代表者 根本 正夫

4. 代理人

住 所 〒500 岐阜市堀詰町2番地

TEL 0582(65)-1810(代表)

ファックス専用 0582(66)-1339

氏 名 6875 弁理士 恩田 博 宣

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

明細書の第19頁を別紙のとおり補正する。

方 式 査 査 (植 田)



表 - 5

組成物	溶 剤	接着面積 (%)	引張剪断 強度 (kg/cd)
実施例 9	ワックスリム -バー	85	6.8
実施例 10	ワックスリム -バー	86	6.8
実施例 11	ワックスリム -バー	85	6.9
実施例 12	ワックスリム -バー	85	7.1
実施例 13	ワックスリム -バー	86	7.1
実施例 14	ワックスリム -バー	87	7.6